

# デュアルセシウムイオンビームスパッタリングによるB-C-N薄膜の合成とその機械的および電気化学的特性に関する研究

著者	辺 應 善
号	2900
発行年	2002
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8173">http://hdl.handle.net/10097/8173</a>

氏 名	びょん うん さん 辺 應 善
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 9 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	デュアルセシウムイオンビームスパッタリングによる B-C-N 薄膜の合成とその機械的および電気化学的特性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 杉本 克久
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 杉本 克久      東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 山村 力

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. はじめに

超硬質材料と呼ばれるものは、ヌープ硬度 40 GPa 以上の硬度をもつ材料を意味している。この材料は高硬度・弾性係数及び低摩擦・磨耗係数などの特性を持っているだけではなく、化学的安定性も非常に優れているので、このような特性を適切に組み合わせることができれば、超硬質材料が産業に及ぼす効果は非常に高いと期待されている。最近、B, C, N 系で構成された以上のような超硬質材料の合成に関する活発な研究が行われているが、これまで注目すべき合成結果は報告されていない。また B-C-N 膜の耐食性および電気化学的挙動に関する研究結果は報告されたことはない。

本研究では、Cs イオンスパッタリング装置を用いて超硬質 B-C-N 膜を合成し、膜の硬度に及ぼす工程因子の影響に関する相関関係を検討した。また、工程因子が B-C-N 膜のトライボロジー特性に及ぼす影響を調査し、B-C-N 膜の硬度とトライボロジー特性間の相関関係を検討した。そして、これまで B-C-N 膜の耐食性および電気化学的挙動に関する研究結果が報告されていない点に注目して、B-C-N 膜の電気化学的特性を調査した。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 試料の作製

B-C-N 薄膜の作製には、Cs イオンスパッタリング装置を用いた。本装置は外部から Cs がスパッタガンへ供給できるような特徴がある。基板は Si ウェーハーを用いて炭素及びボロンスパッタパワーと基板温度およびプロセス圧力を変化させながら試料を作製した。

#### 2-2. 試料の分析

合成された薄膜の硬さと弾性係数はナノインデントを用いて測定した。また、化学結合状態分析

は FTIR と XPS 測定を, 結晶性分析は XRD 分析を, 表面および深さ方向の組成分析は AES 分析を, そして 光学定数及び膜厚はエリプソメーターと触針式表面粗さ計を用いて測定した。

### 2-3. トライボロジ特性の評価

トライボロジ特性の評価は ball-on-disc 形式の試験機を行った。相対材料は  $\varnothing 3$  mm のルビーボールを使用し, 試験荷重 500 mN, 1 N, 回転速度 100 rpm の条件で, 30,000 回まで試験を行った。

### 2-4. 耐食性および電気化学的性質の評価

薄膜の耐食性を調べるために浸漬試験を行った。溶液には,  $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ ,  $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ , および  $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaOH}$ を用いて溶液中に一定時間浸漬した後, エリプソメーターで,  $\Delta$  値を測定し, 理論曲線とフィッティングを行うことで膜厚を求め, 膜厚減少速度( $-\frac{d\Delta}{dt}$ )を求めた。また, 薄膜の電気化学的挙動を調べるために, 動電位分極曲線および定電位分極曲線の測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. B-C-N 薄膜の機械的性質に及ぼす工程因子の影響

Cs イオンスパッタリング法によって硬度 70 GPa 以上の B-C-N 薄膜を作製することができた。薄膜の硬度および弾性係数は, 炭素パワーの増加とともに増加した。炭素スパッタパワー180 W までは直線的に増加する傾向にあるが, それ以上のパワーでは増加速度が少し減少した(図 1)。一方, ボロンスパッタパワーが増加するにつれて薄膜の硬度および弾性係数は減少した。また, Cs を添加せず作製した薄膜の硬度および弾性係数は, Cs を添加した場合よりも低い値を示した(図 2)。B-C-N 薄膜の化学結合は, B-N 結合に C が添加されて現れる B-C-N 混成結合が主な結合形態であった。薄膜の硬度および弾性係数は, 混成 B-C-N 結合によって決定される。炭素スパッタパワーの増加により薄膜の硬度および弾性係数は増加したが, ボロンスパッタパワー増加によっては減少した。一方, Cs イオンは B-C-N 結合のアモルファス化を促進し, このイオンの添加は薄膜の硬度および弾性係数を増加させた。最も高い硬度の膜の組成は, B と N 1 に対して C は 3.2-4.4 の範囲にあった。

### 3-2. 工程因子が膜のトライボロジ特性に及ぼす影響

B-C-N 薄膜のトライボロジ特性を評価した結果, 薄膜の摩擦係数は 0.13 - 0.15 範囲であった。炭素スパッタパワーが低い場合, 薄膜は硬度約 35.9 GPa 程度であることから, 軟質状態による潤滑作用に起因した約 0.13 の低い摩擦係数を示す。しかし, 炭素スパッタパワーの増加によって混成 B-C-N 結合の形成が促進され, これに起因した硬度の増加により相対的に硬度が低いルビーボールの磨耗が激

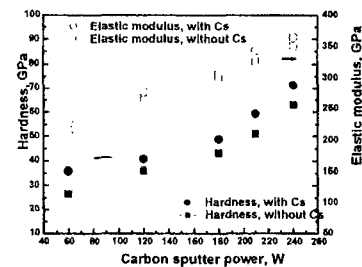


Fig 1 Variation of hardness and elastic modulus of B-C-N films as a function of carbon sputtering power and Cs addition.

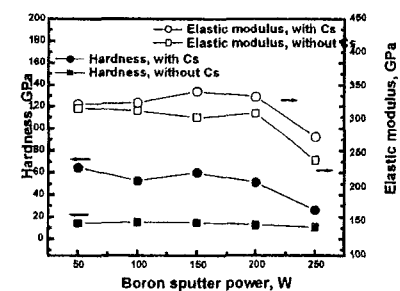


Fig 2 Variation of hardness and elastic modulus of B-C-N films as a function of boron sputtering power and Cs addition.

しく起こり、約 0.5 の高い摩擦係数値を示した。ボロンスパッタパワーによる摩擦係数変化を見ると、スパッタパワーが低い場合、 $sp^3$  C-N、混成 B-C-N 結合と同時に少量の  $sp^3$  B-N または B-C 結合で構成され、高い硬度が見られるが、スパッタパワーの増加によって薄膜内に到達するボロンの量が増加すると  $sp^2$  B-N 結合が増加して、硬度が減少すると、この軟質な物質は潤滑剤として作用するため摩擦係数は減少する。またスパッタパワー 200 W 以上では、もっと軟質な薄膜が試験初期から完全に摩耗され、急激な摩擦係数の上昇を起こすことが分かった(図 3)。最も摩擦係数が小さくかつ磨耗量が少ない薄膜の組成は、 $BC_{2.4}N$  であった。

### 3-3. B-C-N 膜の耐食性および電気化学的性質

$B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$  膜を溶液中に一定時間浸漬した後に取り出してエリプソメーターで  $n$ ,  $k$  値を測定し、これから求めた膜厚減少速度は、 $NaOH > NaCl > HCl$  の順序となっていた。 $NaOH$  溶液中の B-C-N 膜の溶解速度は、皮膜中 C 分率の増加に伴い対数的に低下した。作製した薄膜の中で最も耐食性が良かったのは  $B_{1.0}C_{(3.2-4.4)}N_{1.2}$  であった(図 4)。 $H_2SO_4$ ,  $HCl$  および  $NaCl$  溶液中における B-C-N 膜のアノード分極挙動は、それぞれの溶液中における Pt のそれとほぼ同様であった。一方、カソード分極挙動においては、Pt より  $H_2$  発生の過電圧が大きい。また  $NaOH$  溶液中で、 $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$  膜は  $-0.2V \sim -0.1V$  の電位域ではほとんど溶解しないが、 $0.2V$  より貴な電位では溶解する。 $0.2V$  より貴な電位での溶解速度は、電位が高くなるにつれて大きくなる(図 5)。

## 4. まとめ

以上の結果から、産業的に応用できる 60 GPa 以上の高い硬度と約 0.15 の低い摩擦係数を持つ同時に耐食性も優れている B-C-N 薄膜の組成は  $B_{1.0}C_{3.4}N_{1.2}$  であることが分かった。よって、この組成の薄膜は、MEMS の能動素子、高集積磁気ディスクヘッド、貯蔵媒体インターフェイス等、先端産業分野の各種機械装置等へ適用が期待されており、現在その実用化を積極的に検討中である。

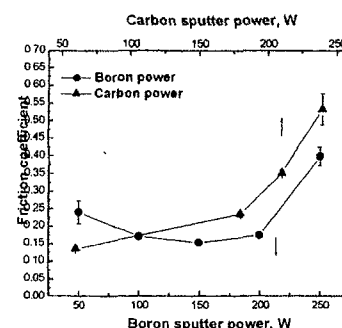


Fig. 3 Variation of friction of B-C-N films as a function of sputtering power.

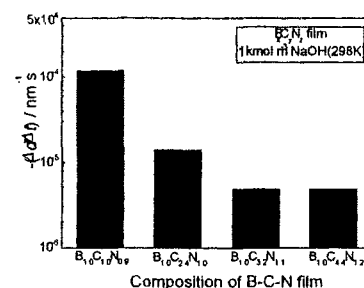


Fig. 4 Thinning rate of film thickness,  $-d/dt$ , for  $B_xC_yN_z$  ( $x:1.0$ ,  $y:0.5-4.4$ ,  $z:0.9-1.2$ ) films in  $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$ .

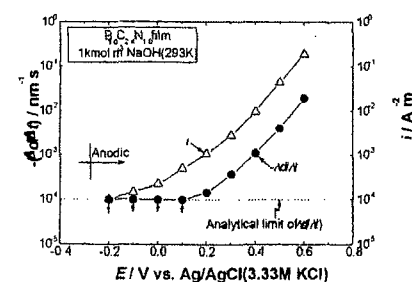


Fig. 5 Thinning rate of film thickness,  $-d/dt$ , and current density,  $i$ , as a function of potential for  $B_{1.0}C_{2.4}N_{1.0}$  film in  $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$ .

## 論文審査結果の要旨

B, C, N系で構成された共有結合物質が超硬質物質に該当することが知られて以来, この合成に関した活発な研究が行われている。B-C-N系物質は機械的および化学的特性が極限值に近い値を持っているため, これを産業に応用する場合, その波及効果は非常に大きいと期待される。本論文は, デュアルセシウムイオンビームスパッタリング法で超硬質B-C-N膜を合成し, その機械的及び電気化学的特性に及ぼす工程因子の影響に関する研究成果をまとめたもので, 全文6章から成っている。

1章では, 本論文の背景および目的を述べている。

2章は実験方法であり, 試料の作製法, 分析方法, 耐磨耗性, 耐食性および電気化学的性質の評価方法について述べている。

3章では, 工程因子が薄膜の機械的特性に及ぼす影響について述べている。Csイオンスパッタによって硬度70GPa以上のB-C-N薄膜を作製することができた。その薄膜の化学結合は, B-C-N混成結合が主な結合形態であった。最も高い硬度を示した薄膜の組成は, BとN 1に対してCは3.2-4.4の範囲にあった。

4章では, 工程因子が薄膜のトライボロジ特性に及ぼす影響について述べている。混成B-C-N結合を有し相対材料と類似の硬度範囲にあるB-C-N膜の摩擦係数は0.13 - 0.15の範囲にあった。最も摩擦係数が小さくかつ磨耗量が少ない薄膜の組成は,  $\text{BC}_{2.4}\text{N}$ であった。

5章では, B-C-N薄膜の耐食性と電気化学的性質について述べている。環境による膜の溶解速度は $\text{NaOH} > \text{NaCl} > \text{HCl}$ の順となった。組成による薄膜の溶解速度は薄膜中C分率の増加に伴い対数的に低下した。 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液中で, 最も耐食性が良かった薄膜の組成は $\text{B}_{1.0}\text{C}_{3.4}\text{N}_{1.2}$ であった。

6章は, 結論である。

以上要する本論文は, 硬度70GPa以上の超硬質薄膜を成功的に合成し, 膜の硬度とトライボロジ特性に及ぼす工程因子の影響に関する相関関係を明らかにし, 膜の耐食性及び電気化学的特性を調査し, 次世代薄膜材料として注目されているB-C-N薄膜技術に大きく貢献したものであり, 金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。